(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11)特許番号

第2623684号

(45)発行日 平成9年(1997)6月25日

(24)登録日 平成9年(1997)4月11日

(40)761114 174-11						ALARAGE MATERIAL
(51) Int.Cl.* G 0 3 G 9/097	識別記号	庁内整理番号	FI G03G	9/08	346	技術表示箇所

請求項の数1(全 8 頁)

(21)出職者号	特職項63-115438	(73) 特許権者 999099999 ミノルタ株式会社
(22) 出順日	昭和63年(1988) 5月12日	大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13 号 大阪国際ビル
(65)公開番号 (43)公開日	特閱平2-167565 平成2年(1990) 6月27日	(72)発明者 郡 俊太郎 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ピル ミノルタカメラ株式会社
		内 (72)発明者 福田 洋幸 大阪府大阪市京区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社
		内 (74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)
~		審查官 井上 酬一
		(56)参考文獻 特別 昭59-126545 (JP, A)

(54) 【発明の名称】 トナー

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも熱可塑性樹脂、着色剤および荷 電制御剤からなる負帯電性トナーにおいて、荷電制御剤*

$$R_{1}$$

$$| CH_{2} = C \qquad R_{2}$$

$$| C-N-C-(CH_{2})_{m}SO_{2}H \qquad [I]$$

$$| H \qquad | O \qquad R_{2}$$

[式中Riは水素原子あるいはメチル基、RzあるいはRaは水素原子あるいは炭素数10以下のアルキル基、mは1~10の整数を表わす。]

を有するスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーと※

※スチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル およびそれらの混合物からなるグループから選択される ビニル系モノマーとを、スルホン酸基含有アクリルアミ ド系モノマーがモノマー全量の1~20wt.%の混合割合

*として荷電制御樹脂(CCR)を含んでなり、該荷電制御

樹脂 (CCR) が、下記一般式 [I]

で共重合されたものであり、該荷電制御樹脂が熱可塑性 樹脂100重量部に対して0.1~10重量部含有されており、 荷電制御樹脂以外の荷電制御剤 (CCA) が熱可塑性樹脂1 00重量部に対して0.1~10重量部含有されていることを 特徴とする負帯電性トナー。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は電子写真用トナーに関する。

従来技術およびその課題

近年電子写真複写機では一段と高速化が進んでいる。 1分間にA-4サイズで50枚以上のものについては、光 感度の面から、一般にセレニウム系或いはアモルファス シリコン系等の光導電性材料からなる感光体が用いられ る。また、電子写真法を用いた高速プリンター (レーザ ービームプリンターなど)には積層型の有機感光体が用 いられる。それらの感光体上に作像された静電潜像を静 電吸引力により顕像化する現像剤としては高性能の負荷 電性トナーが望まれている。

従来一般に負電荷トナーは、トナーのバインダー樹脂 中に負荷電性の良好な荷電制御剤及び着色剤を分散させ 20 ている.トナーをシステム速度が中・低速用の現像剤と して用いる場合には、従来の負荷電性荷電制御剤は樹脂 との相溶性あるいは分散性に問題はあるものの、その添 加はそれなりに意味のあるものであった。

しかし、システム速度が30cm/sec以上、特に40cm/sec*

[式中Riは水素原子あるいはメチル基、RzあるいはRsは 水素原子あるいは炭素数10以下のアルキル基、mは1~ 10の整数を表わす。]

を有するスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーと スチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル およびそれらの混合物からなるグループから選択される ビニル系モノマーとを、スルホン酸基含有アクリルアミ 40 ホン酸等が好ましく、特にAMPSが好ましい。 ド系モノマーがモノマー全量の1~20wt.%の混合割合 で共重合されたものであり、該荷電制御樹脂が熱可塑性 樹脂100重量部に対して0.1~10重量部含有されており、 荷電制御樹脂以外の荷電制御剤(CCA)が熱可塑性樹脂1 00重量部に対して0.1~10重量部含有されていることを 特徴とする負帯電性トナーに関する。

本発明の負帯電性トナーは少なくとも熱可塑性樹脂、 着色剤および荷電制御樹脂とからなり、本発明トナーは 特に一般式[I]で表せるスルホン酸基含有アクリルア ミド系モノマーとビニル系モノマーとの共重合物を荷電※50 *以上にもなる高速複写機では、現像器も高速で駆動し、 現像器の撹拌や、現像スリーヴの回転などが高速になる 為、従来の低~中速トナーからなる現像剤をそのまま用 いることはできない。

たとえば、現像スリーブの回転速度が早いので、遠心 力などによりキャリアからトナーが飛散し、これが現像 器回りを汚染し、さらにその汚染トナーがコピー上にト ナーのボタ落ちなどになって現われたり、飛散したトナ 一が感光体上にカブリとなって現像されたりして画像品 10 質が低下する。

間欠コピー時には、次第にトナー帯電量が上昇し、そ の結果画像濃度 (ID) が低下するという問題を生ずる。

なお、本明細書においてシステム速度とは、感光体の 周速をいう。

解決しようとする課題

本発明は上記したような問題点を解決し、高速複写に も適した負帯電性トナーを提供し、かつ高速複写をおこ なっても帯電の立ち上がりとその安定性に優れ、飛散等 が生じず、カブリ等のない良好な画像を形成できるトナ 一を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明は少なくとも熱可塑性樹脂、着色剤および荷電 制御剤からなる負帯電性トナーにおいて、荷電制御剤と して荷電制御樹脂 (CCR) を含んでなり、該荷電制御樹 脂(CCR)が、下記一般式「I]

※制御樹脂(以下CCRという)として含有することを特徴 とする。

一般式 [I] で表わされるスルホン酸基含有アクリル アミド系モノマーの好ましい例は、2-アクリルアミド -2-メチルプロパンスルホン酸(以下、AMPSとい う)、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスル

一般式 [I] で表わされるスルホン酸基含有アクリル アミド系モノマーと共重合するビニル系モノマーとして は芳香族ビニル単量体としてスチレンなどが、また不飽 和カルボン酸やそのエステルとしてアクリル酸エステ ル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル、アク リルアミドなど、およびそれらの混合物が例示できる が、不飽和結合を持つものであれば何でもよく、特に制 限されることはない。特に、好ましい組み合わせとして AMPSとスチレンとの共重合物、またはAMPSとスチレン、 (メタ)アクリルエステルとの組み合わせが好ましい。

5

本発明に荷電制御剤として使用する共重合物は、上記した一般式[I]で表わされるスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーとビニル系モノマーとを重合開始触媒の存在下ラジカル共重合することにより得られる。

重合方法については、特に制限はなく公知のラジカル 重合方法を適用すればよいが、例えばAMPSと共重合する 場合は、それが水溶性であることから、溶液重合が適し ている。

重合開始触媒としてはアゾ系の触媒が良く、アゾビス イソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリ ル、アゾビスジメチルメトキシバレロニトリルなどが挙 げられる。

両モノマーの混合割合は一般式 [I]で表わされるスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーが1wt%~20wt%、好ましくは2~19wt%、より好ましくは5~19wt%となるようにする。20wt%より多いとトナーの電気抵抗が低くなり、帯電量変化の経時変化が大きくなり、1wt%より少ないとトナー飛散が多く、耐刷後のカブリが多く使用に耐えない。

本発明のCCRの使用量は、熱可塑性樹脂100重量部対して0.1~10重量部である。0.1重量部より少ないとトナー帯電の立ち上がりが悪く、トナー飛散が多く、トナーのボタ落ちなどが起こる。10重量部より多いとトナーの吸湿性が強くなり、帯電量の経時変化および減衰率が大きくなる。

本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、特に制限はない*

6

* が通常定着に充分な軟化点を有し、且つまた、保存安定 性に充分なガラス転移点を持つものであれば何でも良 い。本発明に適する熱可塑性樹脂の軟化点は本発明の効 果を損なわない限りは、現像スピード、システムの機構 上、低い軟化点を有する熱可塑性樹脂がよく、たとえば ポリスチレンやスチレンとアクリルエステルまたはメタ クリルエステルとの共重合樹脂、ピスフェノール型ジオ ール、ロジン型ジオール及びグリコールからなる群から 選ばれた少なくとも1つのジオール成分と、フタル酸、 10 イソフタル酸、テレフタル酸、などの芳香族ジカルボン 酸、及びフタル酸、マレイン酸、アジピン酸などの脂肪 族ジカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種 のジカルボン酸と、トリメリット酸から合成されるポリ エステル樹脂などがあげられる。定着温度は選定した熱 可塑性の軟化点を考慮して適宜選定すればよいが、高速 定着性を達成するために、特に数平均分子量(hu)は、 2000~10000、さらに好ましくは2500~7000が好まし 11

荷電制御樹脂以外の荷電制御剤としては、種々のもの 20 が使用可能であるが、例えば含金属錯塩油溶性染料が好ましく、それはトナーに負荷電能を与える働きをし、ヒドロキシ置換ナフト工酸およびそのアルキル誘導体、ヒドロキシ置換テトラハイドロナフト工酸およびサリチル酸のアルキル誘導体等の金属錯塩化合物;あるいは一般式:

$$\begin{pmatrix}
(O_2N)n & O & C - N - O \\
(X)m & O & M & O & (X)m \\
-N - C & O & O & (NO_2)n
\end{pmatrix}$$

$$A^{\oplus}$$

(式中、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、nは1ま 40 たは2、mは1~3の整数を表わし、Xは同じであっても異なっていてもよく、Mはクロムまたはコバルト原子を表わし、Aは水素、ナトリウム、カリウムまたはアンモニウムイオンを表わす。)

で表わされる金属錯塩化合物;式:

$$\begin{pmatrix}
0_2N & & & & \\
0_2N & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & & \\
0 & & & \\$$

×

7

で表わされる金属錯塩化合物;および一般式:

$$\begin{pmatrix}
R_1 \\
R_2 \\
\hline
O \\
N = N - O \\
O \\
O \\
N = N - O \\
O \\
R_4
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
(X_1) \\
M \\
O \\
R_4
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
(X_1) \\
M \\
O \\
R_4
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
(X_1) \\
M \\
O \\
R_4
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
(X_2) \\
M \\
O \\
R_4
\end{pmatrix}$$

(式中、Xi およびXi は水素原子、低級アルキル基、低級 *アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わす。
Xi とXi は同じであっても異なっていてもよい;mおよび
m'は1~3の整数を表わす;Ri およびRaはハロゲン原
子を表わし、Ri とRi は同じであっても異なってもよい;n
およびn'は1~3の整数を表わし、Ri およびRi は水素
原子またはニトロ基を表わし、Mはクロムまたはコバル 20
ト原子を表わし、Kは水素ナトリウム、カリウムまたは
アンモニウムイオンを表わす。)

で表わされる金属錯塩化合物を使用することができ、さ らにサリチル酸やその誘導体と金属との錯塩なども使用 することができるが、ここに挙げた含金油溶性染料に限 られることはない。

荷電制御樹脂以外の荷電制御剤は、熱可塑性樹脂100 重量部に対して0.1~10重量部使用する。0.1重量部より 少なく用いると、トナーに充分な帯電量を与えることが できない。10重量部より多く用いると、却って帯電量が 低くなり、またトナーから遊離した荷電制御剤が感光体 に付着し、フィルミング現象が生じる。 レンブルーBC等; 緑色顔料としてはクロム メントグリーンB、マラカ ルイエローグリーンG等; 白色顔料でとしては亜鉛 白、硫化亜鉛等;

本発明の負帯電性トナーにはさらに所望の色彩を呈する着色剤、さらに必要に応じて他の荷電制御剤を添加してもよい。

本発明に使用しうる着色剤としては、具体的には、黒色顔料としてはチャンネルブラック、ファーネスブラック等のカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、アニリンブラック等;

黄色顔料としては黄鉛、亜鉛黄、カドミウムエロー、 黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタ ンエロー、ネーブルスエロー、ナフトールエローS、ハ ンザーイエローG、ハンザーイエロー10G、ベンジジン エローG、ベンジジンエローCR、キノリンエローレー キ、パーマネントエロー、NCG、タートラジンレーキ 等:

橙色顔料としては赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パ にこれらを取り込んで作るいわゆる懸濁重合法、またスーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカ ブレードライなどの装置を用いて作る造粒法などにより 製造できるが、これらの方法に特に制限されるわけでは ンジジンオレンジG、インダンスレンブリリアントオレ*50 ない。なおトナーの平均粒子径は、5~20μmの中から

* ンジGK等;

赤色顔料としてはベンガラ、ガドミウムレッド、鉛 丹、硫化水銀カドミウム、パーマネントレッド低、リソ ールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッド、 カルシューム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミ ン68、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリ ンレーキ、ブリリアントカーミン33等;

8

紫色顔料としてはマンガン紫、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ等;

青色顔としては相青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダクレンブルーBC等:

緑色顔料としてはクロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファナルイエローグリーンG等:

白色顔料でとしては亜鉛華、酸化チタン、アンチモン 白、硫化亜鉛等;

体質顔料としてはバライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト等:

黄色着色剤としてはベンチジンイエロー、ハンザイエロー、クロモフタールイエロー等; を挙げることができる。

これらの着色剤は1種または2種以上混合して使用し 40 てもよく、いずれも無公害で高い着色力があれば有機、 無機を問わず、これらに限定されるものではない。

本発明のトナーは、熱可塑性樹脂および上記種々の添加剤を、本明細書に記載している場合はその割合で、記載していない場合は公知の割合を参考に使用し、通常一般に行われているいわゆる粉砕法、メイン樹脂以外の原材料をモノマーに分散させ、該樹脂の重合時にトナー中にこれらを取り込んで作るいわゆる懸濁重合法、またスプレードライなどの装置を用いて作る造粒法などにより製造できるが、これらの方法に特に制限されるわけではない。なおトナーの平均粒子径は、5~20μmの中から

AMPS

任意に選ぶことができる。

本発明のトナーには更に必要に応じて他の添加剤、例 えばワックス類等を添加してもよいし、また、定着性の 改善の為に、各種の熱可塑性樹脂を本発明の効果を減少 しない範囲内で用いてもよい。あるいは金属酸化物の超 **微粉末でトナーの表面処理が施されてもよい。**

本発明のトナーは、例えば適当なキャリアと配合して 2成分系現像剤とされ得る。キャリアとしては、カスケ ード現像方式を実施する場合、樹脂コートしたガラスビ ーズ、スチール球等が、磁気ブラシ現像方式を実施する 10 場合、フェライト、微粉鉄、あるいは、いわゆるパイン **ダ型キャリア等が用いられる。また、本発明のトナー自** 体を絶縁性磁性トナーとして製造し、これを 1 成分系現 像剤として用いて磁気ブラシ現像方式を実施してもよ

さらに、インプレッション現像方式やタッチダウン現 像方式を実施する場合のトナーとして使用してもよい。 以下に実施例を挙げ本発明をさらに詳しく説明する。

荷電制御樹脂の製造例(CCR1)

・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 100g

・2-2´-アゾビスイソブチロニトリル

・キシレン

・メタノール

以上の材料を撹拌装置を備えた5 & の4 つ口フラスコ に入れ、窒素を導入した後、80℃に昇温し5時間反応を 進める。次に100℃に昇温し、反応を完了させた後、減 圧加熱炉に入れキシレンおよびメタノールを脱溶剤す

得られたスチレンーAMPSの共重合のゲル・パーミエー ション・クロマトグラフィー (GPC) による分子量は数 平均分子量 (Mn):1,960、重量平均分子量 (Mu):7,12 0、示差走査熱量計 (DSC) によるガラス転移点 (Tg):9 **2℃であった**.

本製造例で得られた荷電制御樹脂をCCR1とする。 荷電制御樹脂の製造例(CCR2)

700g

・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 100g 40 (AMPS)

・nープチルメタクリレート

・2-2′-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリ

ル) 60g

1000g ・キシレン

・メタノール 50x

以上の材料をCCR1と同様の合成法によりAMPSの共重合 された荷電制御用の樹脂を得た。GPCによる分子量はMn:

2,890、Mw:9,240であり、DSCによるTgは82℃であった。 本製造例で得られた荷電制御樹脂をCCR2とする。

荷電制御樹脂の製造例(CCR3)

10

・スチレン 800g

200g ・2-2′-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリ

60g

・キシレン 1000g ・メタノール 50g

以上の材料をCCR1と同様の合成法によりAMPSの共重合 された荷電制御用の樹脂を得た。GPCによる分子量はM: 3,350、Ma: 8,920であり、DSCによるTgは92℃であった。

本製造例で得られた荷電制御樹脂をCCR3とする。

荷電制御樹脂の製造例 (CCR4)

750g ・スチレン

250g AMPS

・2-2′-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリ 60g

・キシレン 1000g

・メタノール 50g

以上の材料をCCR1と同様の合成法によりAMPSの共重合 された荷電制御用の樹脂を得た。GPCによる分子量はM: 900g 20 3,130、Mw:9,190であり、DSCによるTgは94℃であった。

本製造例で得られた荷電制御樹脂をCCR4とする。

トナー1の製造

・熱可塑性スチレンアクリル系樹脂 100重量部

Mn:4.500 Mw:197,800

Tg:60.5℃ 軟化点:121℃

酸価:24.3

60g

1000g

200g

・カーボンブラック 7重量部

M#100 (三菱化成工業社製)

・オフセット防止用添加剤 4 重量部

30 ビスコール660P (三洋化成工業社製・低分子量ポリプロ ピレン)

・スピロンブラックTRH 2重量部

保土谷化学工業社製 Cr含金油溶性染料

·荷電制御樹脂 CCR1 2重量部

以上の材料を10 & ヘンシュルミキサーに入れ、2000rp mで2分間混合したあとPOBO(4/d:32.5)で連続押出 混練をした。次に返却したあと、2mmメッシュのフェザ ーミルで粗粉砕したあと、ジェット粉砕機で微粉砕し、 気流式分級機で粗粉・微粉のカットをして、平均径11.2 μmの粒子径を有すトナーを得た。このトナーの表面に 疎水性シリカ(R-974、日本アエロジル株式会社製) を0.2%処理した。このようにして得られたトナーをト ナー1とする。

トナー2の製造

・熱可塑性ポリエステル樹脂

100章量部

8重量部

Mn:5,200 Mw:202,500

酸価:17.8、 軟化点122℃ Tg:67℃

・カーポンプラック

50 MA#8(三菱化成工業社製)

12

・オフセット防止用添加剤	4重量部
ビスコールTS200 (三洋化成工業社製・	酸化型低分子量
ポリプロピレン)	
・ボントロン S-34	3重量部
オリエント化学工業社製 (Cr含金油溶	性染料)
· 荷電制御樹脂 CCR2	2重量部
以上の材料をトナー1の製造と同様	の方法で平均径1
0.8μmの粒子径を有するトナーを得た	
て得られたトナーをトナー2とする。	

なお、本トナーの製造に用いた熱可塑性ポリエステル 10 樹脂は以下のように製造した。

・ビスフェノールA・プロピレンオキサイド付加物

	1100g
・テレフタル酸	410g
・無水トリメリット酸	45g
・キシレン	50g

以上の材料を3 & の4つ口フラスコに入れ窒素気流中 240℃で5時間反応させ、次に、270℃に昇温して、8時 間反応させた。副生成した水は留去した。

トナー3の製造

・熱可塑性スチレン・アクリル系樹脂 100重量部 Mn:3,600 Mw:186,400

Tg:61.2℃ 軟化点124℃

・銅ーフタロシアニン顔料

5重量部

#4920 (大田精化社製)

・オフセット防止用添加剤 4重量部

ビスコール550P (三洋化成工業社製)

・ボントロンE-84

3重量部

(オリエント化学工業社製、Cr含金染料)

·荷電制御樹脂 CCR1 以上の材料をトナー1の製造と同様の方法で平均径1 1.6µmの粒子径を有するトナーを得た。このトナーの 表面に疎水性シリカ(H-2000)(日本ヘキスト社製) を表面処理した。このようにして得られたトナーをトナ ー3とする。

トナー4~6の製造 (比較例)

トナー1、2、3のうち荷電制御樹脂CCR1またはCCR2 を除いた原材料を用いて夫々トナーを得た。夫々の比較 例のトナーの表面処理は実施例と同じ処理を施した。粒 子径は次の通りであった。

比較例1 10.9µm……トナー4

比較例2 11.1µm·····トナー5

比較例3 11.4µm……トナー6

トナー7および8の製造

トナー1の製造においてCCR1をCCR3、CCR4に夫々変え て他は全てトナー1の製造と同様の組成及び製法でトナ ー7、8を得た。

トナー7:11.2 μ m、トナー8:11.3 μ m

トナー9~17の製造

スピロンブラックTRH、荷電制御樹脂COR1を下記の量 50 (トナー2の製造使用した樹脂)

使用した以外は、トナー1の製造と同様にトナー9~17 を製造した。

	スピロンプラック TRH(重量部)	荷電制御剤CCR1 (重量部)	平均径 (μm)
トナー 9	0.1	2	10, 8
トナー10	-10	2	11, 2
トナー川	0.05	2	10, 9
トナー12	15	2	11.0
トナー13	2	0, 1	11. 1
トナー14	2	10	11,4
トナー15	2	0,05	11.3
トナー16	2	15	11, 1
トナー17	4		11.3

トナー18の製造 (比較例)

荷電制御剤スピロンブラックTRHを除いた以外は、ト ナー1の製造と総て同じ組成および製法でトナー18を得

得られたトナー18の平均径は11.3µmであった。 トナー19の製造

熱可塑性スチレンーアクリル系樹脂を次の物性値;M: 12,000, Mw:178,400,

Tg:62.3℃、軟化点:126、

酸值:26.2、

のものを使用した以外は、トナー1の製造と総て同じ組 成および製法でトナー19を得た。

得られたトナー19の平均径10.9μmであった。

トナー20の製造

・トナー1の製造に用いた熱可塑性系樹脂 100重量部 ・カーボンブラック 7重量部

2重量部 30 MA#100 (三菱化成工業社製)

・オフセット防止用添加剤 4重量部 ビスコール660P(三洋化成工業社製・低分子量ポリプロ ピレン)

・ポントロンS-40

2重量部

オリエント化学工業社製

·荷電制御樹脂 CCR1

10重量部

以上をトナー1と同様にしてトナー11を得た。得られ たトナーの平均径は11.2μmであった。

キャリアIの製造

40 ・スチレンーアクリル系樹脂

マピコブラック別-500

100重量部

(プライオライトACL;グッドイヤー社製)

200重量部

(四三酸化鉄;チタン工業社製)

・カーポンブラックMA#8

5重量部

(三菱化成工業社製)

以上の材料を三本ロールにて溶融、混練し、固化後粉 砕、分級して平均粒径35μmの磁性キャリアIを得た。 キャリア川の調製

・ポリエステル樹脂

100重量部

· Zn系フェライト

500重量部

 $(\sigma \mathbf{m}: 680e : \text{Hc}: 135e \mathbf{mu/g})$ (平均粒子径0.7μm)

・カーボンブラック MA#8

4重量部

以上を10 & ヘンシェルミキサーで混合した後押出機PC H30(4/d32.5)で溶融混練し、冷却固化後粉砕分級し て平均55μmの磁性キャリアIIを得た。

トナーの評価

トナー1~20、およびキャリアIまたはIIを組み合わ せて現像剤を調製し、以下に記載した評価を行った。結 10 の中にあっても、飛散によるトラブルはほとんど見られ 果は表1に示した。

①帯電量測定

前記マイクロキャリア I、IIにトナー 1~20の計20サ ンプルを10wt%のトナー濃度にして、100ccのポリ瓶に6 0gを入れ、毎分120rpmの架台に乗せ、3分、10分、30分 間の各々の帯電量(Qf)を求めた。

②飛散量測定

またキャリアIIとトナー濃度を20xt%にし、3分混合 後の飛散量を、下記の装置を使用して求めた。

* マグネットとその回りにスリーブを有するマグネット ローラーの上に、上記のトナー濃度20wt%の現像剤を10 gセットし、マグネットを毎分1000rpm (高速現像のシス テム速度45cm/sec) に回転したとき、飛散するトナーを 柴田化学社製デジタル粉塵計を用いて1分間計測した値 を表1中飛散量の個に記した。また通常のシステム速 度20cm/secの飛散量を表1中の飛散量②の欄に比較とし て記した。

14.

500cpu以下の場合実用的に使用可能な飛散量で実用機 ないが、500cpm以上、特に1000cpmを超えると、飛散が ひどく、現像装置周辺を汚したり、カブリ発生のトラブ ルの原因となる。

③耐湿経時後の帯電量減衰量

帯電量を測定した(30分間混合攪拌した際の帯電量:Q f(30分)、現像剤を35℃、85%の環境下に瓶の蓋を開 いて、3日間放置した後の帯電量(Qf (35℃-85%-3d ays))を測定し、下記の式で減衰量を求めた。

②画像評価

キャリアIIとトナー1~20を夫々7wt%のトナー濃度 になるように10のボリ瓶に入れ、ボールミル架台にの せ10Hr、120rpmで現像剤を調製する。この現像剤をミノ ルタカメラ社製EP870に入れ10K枚の耐刷テストをし、カ ブリの有無を評価し、以下のようにランク付した。

※5 カブリは全くなし。

- 4 カブリはわずかに認められる。
- 3 カブリ若干認められるが実用上問題なし。
- 2 カブリ多し。
- 1 カブリ非常に多し。

	+	ャリア	ı	*	ャリア	ı	带電量減衰率	飛散量①	飛散量②		初期	10X後
トナー	3分	10分	30分	3分	10分	30分	(%)	(срв)	(cpm)	画像評価	1.D.	I.D.
1	-12	-13	-14	-13	-14	-14	8	245	121	5	1,46	1,43
2	-14	-16	-17	-15	-16	-16	15	187	103	4	1,51	1,52
3	-11	-12	-13	-12	-14	-14	11	359	145	4	1.23*	1,18*
4	-6	-10	-12	-6	-11	-13	24	2430	658	2	1,44	1,26
5	-4	-9	-13	-5	-10	-15	31	2849	727	1	1,50	1.30
6	-4	-8	-11	5	-9	-13	28	2981	896	1	1,24*	0,96*
7	-14	-15	-17	-15	-16	-17	15	336	133	4	1,43	1.40
8	-13	-12	-11	-14	-12	-11	48	1283	496	1	1,55	1,20
9	-11	-12	-13	-11	-13	-14	12	587	181	4	1,56	1.46
10	-12	-14	-15	-13	-14	-16	14	248	125	5	1.48	1.45
11	-7	-8	-9	-6	-7	-8	21	2165	758	1	1.42	0.81
12	-9	-8	-7	-8	-7	-7	52	2843	825	1	1.38	0.82
13	-14	-15	-18	-14	-16	-16	18	708	215	4	1.44	1,38
14	-15	-15	-17	-16	-16	-16	9	215	114	5	1,42	1,40

1

, ,	#	ャリア	1	+	+リア	П	带電量減衰率	飛散量①	飛散量②	画像評価	初期	10%後
トナー	3分	10分	30分	3分	10分	30分	(%)	(cpm)	(cpm)	(E9148207*1)30	I.D.	1.D.
15	-5	-9	-12	-6	-8	-13	38	1927	786	1	1.48	1.02
16	-12	-13	-16	-13	14	-15	57	405	148	2	1.42	1.00
17	-11	-12	-15	-12	-13	-16	42	2413	633	1	1.38	0.98
18	-4	-5	-5	-4	-6	-5	26	3241	986	1	1,38	0,65
19	-12	-12	-13	-13	-14	-14	13	356	92	3	1.23**	1.18**
20	-14	-15	-17	-15	-16	-16	12	247	88	5	1,48	1.39

- * 赤フィルターをつけて測定
- ** 高温オフセットが発生した
- I.D. はサクラ反射機度計(モデルPO-A-60)を使用し測定した。

表1からわかるように、AMPSの添加量が20wt%を超え るとトナー自身の電気抵抗が低くなるので帯電電荷のリ 一クが起こり、むしろ帯電量は撹拌時間を長くしても上 昇せず、低下する。また帯電量の経時変化も46%と大き くなり、実用的でない。また、飛散量からも判るよう に、通常のシステム速度ではほとんど差がでていない が、高速現像システムでは飛散が大きくなりカブリが発 生して使用できなくなる。これはAMPSを用いたCCRを添 *

15

*加することにより帯電量の立ち上がりが良くなり、分布 が狭くなった為であろうと考えられる。

16

発明の効果

本発明のトナーは帯電の立ち上がりおよびその安定性 に選れ、カブリおよび濃度に優れた良好な画像を提供で 20 き、特に高速現像システムにおいて、トナーの飛散等が 生じず、オフセット等のない良好な画像を提供できる。